

51)

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Int. Cl.: A 01 n

GERMAN PATENT OFFICE

52)

German Cl.: 451, 17/08

10)

Auslegeschrift 1 642 122

11)

21)

File No.: P 16 42 122.0-41 (R 45777)

22)

Application date: April 15, 1967

43)

Date of laying open: -

44)

Date of publication  
of the Auslegeschrift: July 30, 1970

Exhibition priority: ---

30)

Union priority

32)

Date: ---

33)

Country: ---

31)

File No.: ---

---

54)

Title: Method for the preparation of granulates for pest control

61)

Addition to: ---

62)

Deletion from: ---

71)

Applicant: Riedel-de-Haen AG, 3016 Seelze

Representative: ---

72)

Named as inventor:

Dr. Margaret Eucken, Dipl-Chem., 3016 Seelze;  
Dr. Horst Liebig, Eng., 3050 Wunstorf;  
Dr. Karl Heinz Walther, Dr. rer. agr., 3011 Garbsen;  
Dr. Hans Schmitt, Dr. rer. nat., 3011 Gehrden

---

56)

Publications taken into consideration for determining patentability:  
---

The object of the invention is a method for the manufacture of a granulate with biocidal activity with predominant particle diameters between 0.05 and 0.25 mm and an active ingredient content between 10 and 70 weight percent, which is characterized by the fact that aqueous suspensions, which contain, in addition to the active ingredient and carrier material, 0.5 to 2 weight percent of a water-soluble, high-molecular, organic polymer, are granulated by spray-drying.

Granulates with biocidal activity are known, with particle size diameters between 0.5 and 1.5 mm. These products are produced by grinding and screening, by applying the active ingredients onto the granulated carrier material or by granulation in the usual apparatuses, for example, rotary drums, extrusion presses, etc. In application, 40 to 120 kg/ha is needed for application in order to ensure uniform coverage of the treated area and to achieve the desired effect.

When searching for possibilities to reduce the amount of granulated pesticides to be used per unit area, one can use finer granulates with higher active ingredient content. The efforts were aimed at obtaining grain diameters below 0.25 mm and all the way down to 0.05 mm. The manufacture of granulates with even smaller grain size is of no interest because then the products become dust like and, during application, as a result of the winds that necessarily occur, they will cause damage to neighboring cultures, which must be avoided absolutely.

When using such a granulate with a grain diameter below 0.25 mm, for example, when using the usual growth hormone pesticide as active ingredient, still 6 to 10 kg/ha is necessary with a content between 10 and 60%.

Therefore, the task on which the invention is based was to create such a fine-grained granulate. None of the methods known in the state of the art for the manufacture of biocidal granulates lead to the desired results. Thus, by applying biocidal active ingredients on carriers, only granulates with an active ingredient content at around 15 weight percent could be obtained and could not be increased further without the individual grains sticking together. Granulation in rotary drums and extrusion presses yields only granulates with significantly coarser grains, but here the active ingredient content can be made higher. Although the usual grinding methods yield granulates with higher active ingredient contents, yet the ground

products have an unfavorable distribution spectrum of the grain sizes with the formation of a large dust content.

Therefore, an attempt was made to produce fine-grained granulates by spray-drying, but great technical difficulties were encountered immediately. The spraying of aqueous suspensions to produce dry, pourable products is known, but it requires a pumpable and sprayable basic suspension. Suspensions with low solid content lead to pourable products during spraying, however, these contain large amounts of granulates with particle diameters below 0.05 mm and therefore cannot be used for the intended purpose. Although, with increasing solid content in the basic suspension, spray-drying produces products with particles in the desired size range, but the pumpability and sprayability of the suspension decreases to the same extent. Since, moreover, in the manufacture of biocidal granulates, highly absorbent carriers are used, in order to obtain dry, abrasion-resistant, easily pourable granulates, even with oily or easily melting active ingredients, the basic suspensions required for spraying give thixotropic pastes which can no longer be pumped and sprayed.

Now, it was found surprisingly that addition of 0.5 to 2 weight percent of a water-soluble, high-molecular, organic polymer to the thixotropic basic suspensions thus created eliminates the thixotropy and converts the paste back to a pumpable suspension. Thus, it becomes possible to make aqueous suspensions which contain, in addition to 40 to 60 weight percent of water, 5 to 30 weight percent of biocidal ingredients, 10 to 50% of one or several absorbent carrier materials as well as small amounts of the usual additives, and usually cannot be pumped or sprayed, so that they can be used for spraying by incorporating the additive according to the invention. After spray-drying, granulates with predominant particle diameters between 0.05 and 0.25 mm are thus obtained.

Polyacrylamide and methacrylamide, polyacrylic acid and methacrylic acid as well as their alkali salts, polyalkylene glycols, such as polyethylene oxides and polypropylene oxides as well as specially polyvinyl alcohol are suitable as water-soluble, high-molecular, organic polymers.

The following can be named as examples of biocidal active ingredients: growth-hormone herbicides, soil herbicides, insecticides and fungicides, such as, for example, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 2,4-dichlorophenoxypropionic acid (2,4-DP), 2,4-

dichlorophenoxybutyric acid, 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, 2-methyl-4-chlorophenoxybutyric acid, 4-chloro-2-methylphenoxypropionic acid, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T), 2,4,5-trichlorophenoxypropionic acid and esters of the abovementioned acids, furthermore, 3-p-chlorophenyl-1,1-dimethylurea, 2,2-bis-(p-chlorophenyl)-1,1-trichloroethane (DDT), hexachlorobicycloheptene-bis-oxymethylene sulfite (Thiodane), hexachlorocyclohexane (Lindane), copper oxychloride, copper-8-hydroxyquinoline, zinc ethylenebisdithiocarbamate (Zineb).

As carrier materials, all products already known for this purpose are suitable, such as clays, for example, kaolinite, attapulgite, montmorillonite, furthermore, talc, dolomite, diatomaceous earth, gypsum, chalk, ground shale, bentonite, etc.

Furthermore, the basic suspensions intended for spraying may also contain small amounts of other additives known for this purpose, such as wetting and dispersing agents, starch, casein, polyphosphates, tannic acid, boric acid, insoluble organic polymers, etc.

#### Example 1

2.75 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid isobutyl ester,
2.25 kg	2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid hexyl ester,
14.8 kg	ground shale,
10.2 kg	bentonite,
27 kg	water and
0.6 kg	polyvinyl alcohol

are mixed whereupon an easily sprayable thin-flowing suspension is obtained. When spraying this suspension at a temperature from 60-65°C at an output of 200-250 kg/h, a granulate is obtained which has 90 weight percent grain sizes between 0.05 and 0.25 mm. The active ingredient content of the obtained granulate is 16.3 weight percent.

The repetition of the above batch, but without the use of polyvinyl alcohol leads merely to the formation of a thixotropic paste, which cannot be pumped or sprayed. This paste can be made into a pumpable and sprayable suspension only by the addition of another 43 kg of water, but when this suspension is spray-dried under the conditions given above, a

granulate is obtained which contains more than 50 weight percent of dust and has an active ingredient content of 16.3 weight percent.

The granulate prepared according to the invention is suitable, for example, for the combatting of weeds in cereal culture, where an application of 6 kg per hectare exhibits sufficient activity. The application can be done with suitable types of equipment, for example, granulating equipment, pendulum or centrifugal fertilizer spreader. Spreading from a helicopter from a height of 3 to 5 m also yields satisfactory results.

### Example 2

32 kg	2-methyl-4-chlorophenoxypropionic acid n-butyl ester,
9 kg	2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid hexyl ester,
13.8 kg	bentonite,
45.3 kg	attapulgate,
150 kg	water and
5 kg	polyvinyl alcohol

are mixed with the formation of an easily pumpable and sprayable suspension. After spray-drying, as described in Example 1, a microgranulate is obtained, in which 90 weight percent of the grains have a size between 0.05 and 0.25 mm and has an active ingredient content of 39%.

The repetition of the batch described in the above paragraph, but without the use of the polyvinyl alcohol again leads only to the formation of a nonpumpable and nonsprayable paste, which goes into suspension only after the addition of another 200 kg of water, which can then be introduced to the spray-dryer. Here, too, after spray-drying, a granulate is obtained which contains 60 weight percent of dust.

The application of the product obtained according to paragraph 1 is done analogously to the methods described in Example 1. In addition to a broad effect against many broad-leaved weeds, an especially good effect is obtained against the so-called difficult weeds, such as red-hemp nettle [Galeopsis], veronica, dead nettle, chickweed [Stellaria] and stickseed [Lappula].

### Example 3

10.7 kg	2,4-dichlorophenoxypropionic acid n-butyl ester,
3.06 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid isobutyl ester,
20.24 kg	attapulgate,
1.78 kg	polyvinyl alcohol
64 kg	water

are mixed together by stirring, whereupon a pumpable and sprayable suspension is obtained. After spray-drying, as described in Example 1, this suspension yields a granulate with 80 weight percent of the grains having a particle diameter between 0.05 and 0.25 mm. The active ingredient content of the granulate obtained is 38.6 weight percent.

The preparation thus obtained is especially suitable for combatting broad-leaved weeds in cereal culture. Furthermore, it can be used for combatting weeds in lawns and, for this purpose, it can be filled in unit cans with an atomizer head.

### Example 4

460 kg	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid isooctyl ester,
193 kg	2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid hexyl ester,
1410 kg	bentonite,
3580 kg	ground shale,
116 kg	polyvinyl alcohol,
4240 kg	water

are stirred to a suspension which can be pumped and sprayed outstandingly. After spray-drying, this suspension yields a microgranulate which contains 95 weight percent of grains with a diameter between 0.05 and 0.25 mm. The active ingredient content of the granulate lies at 11 weight percent. The application of this preparation can be done similarly to that described in Example 2.

### Example 5

90 kg	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid isooctyl ester,
73 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid n-butyl ester,
500 kg	ground shale,
158 kg	attapulgate,
160 kg	bentonite,
20 kg	polyvinyl alcohol,
950 kg	water

are mixed together and yield a suspension which can be pumped and sprayed well. After spray-drying, a granulate is obtained which contains 85 to 90% of grains with a diameter from 0.05 to 0.25 mm, and which have an active ingredient content of 16.3 weight percent.

### Example 6

In the table given below, a number of other herbicidal, insecticidal and fungicidal preparations are described, which, after spray-drying as described in Example 1, yield granulates with the properties given:

basic suspension suitable for spraying		amount of grains in the granulate with particle diameters between 0.05 and 0.25 mm	active ingredient content of the granulate
0.318 kg 0.368 kg 1.254 kg 0.06 kg 3.7 kg	2-methyl-4-chlorophenoxypropionic acid n-butyl ester 2,4,5-trichlorophenoxypropionic acid n-butylglycol ester, attapulgate, polyvinyl alcohol, water	80%	34%
5.8 kg 5.8 kg  51 kg 35.4 kg 2 kg 75 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid is ground very fine in a ball mill with 0.3 kg of alkylsulfonate and 15 kg of water, ground shale, bentonite, polyvinyl alcohol, water	95%	11.6%
10.8 kg 8.25 kg 0.375 kg 25 kg 127 kg 3 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, alkylsulfonate, water finely ground in a ball mill, ground shale, polyvinyl alcohol + 115 kg of water	95%	12.7%
0.144 kg 0.106 kg  1.45 kg 0.2 kg 0.04 kg	2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, dissolved in 2 kg of water with the addition of 0.06 kg of potassium hydroxide, ground shale, attapulgate, polyvinyl alcohol	85%	15.5%

0.835 kg	2,6-dichlorobenzonitrile,	90%	16.7%
2.67 kg	bentonite,		
2.0 kg	ground shale,		
0.165 kg	polyvinyl alcohol,		
5 kg	water		
2.8 kg	2,6-dichlorothiobenzamide,	90%	56%
2.1 kg	bentonite,		
0.1 kg	polyvinyl alcohol,		
4.0 kg	water		
0.335 kg	2,4-dichlorophenoxypropionic acid,	90%	48%
0.335 kg	2,6-dichlorobenzonitrile,		
0.335 kg	bentonite,		
0.49 kg	ground shale,		
0.025 kg	alkylsulfonate,		
0.08 kg	polyvinyl alcohol,		
1.9 kg	water		
0.83 kg	2,6-dichlorobenzonitrile,	85%	36%
2.75 kg	2-methyl-4-chlorophenoxypropionic acid hexyl ester,		
5.59 kg	bentonite,		
0.30 kg	polyvinyl alcohol,		
12.0 kg	water		
7.5 kg	O,O-dimethyl-S(N)-methylcarbamide)-methyldithiophos-	80%	16.7%
7.5 kg	phoric acid ester is dissolved in		
21.6 kg	alcohol. This solution is stirred into a mixture of		
14.3 kg	kaolin,		
1.45 kg	bentonite,		
47.5 kg	polyvinyl alcohol and		
	water		
270 kg	a coordination compound of 1 part of zinc ethylenebis-	98%	45%
	dithiocarbamate and 8 parts of manganese ethylenebis-		
30 kg	dithiocarbamate,		
30 kg	Ca-ligninsulfonate,		
222 kg	polyglycol		
48 kg	kaolin,		
350 kg	calcite,		
	water		
950 kg	finely ground copper oxychloride,	97%	73%
20 kg	alkylsulfonate,		
65 kg	polyethylene glycol,		
265 kg	chalk,		
700 kg	water		

#### Patent Claims:

1. Method for the preparation of pesticidal granulates with predominant particle diameters from 0.05 to 0.25 mm and an active ingredient content between 10 and 70 weight percent, characterized by the fact that an aqueous suspension, which, in addition the active ingredient and carrier material, contains 0.5 to 2 weight percent of a water-soluble, high-molecular organic polymer, is granulated by spray-drying.

2. Method according to Claim 1, characterized by the fact that aqueous suspensions, which contain, in addition to the active ingredient and carrier material, 0.5 to 2 weight percent of a polyvinyl alcohol, are granulated by spray-drying.



51

Int. Cl.: A 01 n

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 45 I. 17/08

10

11

21

22

43

44

# Auslegeschrift 1 642 122

Aktenzeichen: P 16 42 122.0-41 (R 45777)

Anmeldetag: 15. April 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 30. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Granulaten für die Schädlungsbekämpfung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Riedel-de Haen AG, 3016 Seelze

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Eucken, Dipl.-Chem. Dr. Margaret, 3016 Seelze;  
Liebig, Dr.-Ing. Horst, 3050 Wunstorf;  
Walther, Dr. rer. agr. Karl Heinz, 3011 Garbsen;  
Schmitt, Dr. rer. nat. Hans, 3011 Gehrden

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

1 642 122

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung biocid wirksamer Granulate mit vorwiegenden Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm bei einem Wirkstoffgehalt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.

Es sind bereits biocid wirksame Granulate bekannt, deren Korndurchmesser zwischen 0,5 und 1,5 mm liegen. Diese Produkte werden durch Vermahlen und Aussieben, durch Aufbringen der Wirkstoffe auf granuliertes Trägermaterial oder durch Granulieren auf hierfür üblichen Apparaten, wie z. B. Drehtrommeln, Strangpressen usw., hergestellt. Bei der Ausbringung benötigt man von derartigen Granulaten 40 bis 120 kg/ha, um eine gleichmäßige Bedekung der behandelten Fläche unter Erzielung der gewünschten Wirkung sicherzustellen.

Auf der Suche nach Möglichkeiten zur Herabsetzung der pro Flächeneinheit einzusetzenden Menge granulierter Schädlingsbekämpfungsmittel bietet sich der Einsatz feinerer Granulate mit höherem Wirkstoffgehalt an. Angestrebt werden hierbei Korndurchmesser unter 0,25 mm bis herab zu 0,05 mm. Die Herstellung von Granulaten mit noch geringerer Korngröße ist ohne Interesse, da die Produkte dann bereits Staubcharakter annehmen und während der Ausbringung durch zwangsläufig auftretende Abtrift Schäden an Nachbarkulturen hervorrufen, die unbedingt vermieden werden müssen.

Von einem derartigen Granulat mit einem Korndurchmesser unter 0,25 mm würden z. B. im Falle der Verwendung eines üblichen Wuchsstoffherbicids als Wirkstoff bei einem Gehalt zwischen 10 und 60% nur noch 6 bis 10 kg/ha benötigt.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand daher in der Schaffung derartiger feinkörniger Granulate. Alle vom Stand der Technik her bekannten Verfahren zur Herstellung biocider Granulate führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. So werden durch das Aufziehen biocider Wirkstoffe auf vorgegebene Trägerstoffe nur Granulate mit einem Wirkstoffgehalt erreicht, der bei etwa 15 Gewichtsprozent liegt und nicht ohne Verklebung der einzelnen Körner gesteigert werden kann. Auch die Granulation in Rotationstrommeln und Strangpressen liefert nur Granulate mit bedeutend größeren Körnern, wobei hier allerdings der Wirkstoffgehalt höher eingestellt werden kann. Auch die üblichen Mahlverfahren liefern zwar Granulate mit höheren Wirkstoffanteilen, jedoch zeigen die Mahlprodukte ein ungünstiges Verteilungsspektrum der auftretenden Korngrößen unter Ausbildung eines hohen Staubanteils.

Es wurde daher versucht, die feinkörnigen Granulate durch Sprühtrocknung herzustellen, wobei man jedoch auch hier zunächst auf größere technische Schwierigkeiten stieß. Das Versprühen wäßriger Suspensionen zur Erzielung trockener, rieselfähiger Produkte ist zwar bekannt, setzt jedoch eine pump- und sprühbare Grundsuspension voraus. Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt führen beim Versprühen durchaus zu rieselfähigen Produkten;

diese enthalten jedoch große Mengen von Granulaten mit Teilchendurchmessern unter 0,05 mm und sind daher für den angestrebten Zweck unbrauchbar. Mit steigendem Feststoffgehalt in der Grundsuspension liefert die Zerstäubungstrocknung zwar auch Produkte mit Teilchen im gewünschten Größenbereich, jedoch nimmt in gleichem Maße die Pump- und Sprühbarkeit der Suspension ab. Da darüber hinaus bei der Herstellung biocider Granulate stark saugfähige Trägerstoffe zur Anwendung kommen, um auch mit öligen oder leicht schmelzenden Wirkstoffen trockene, abriebfeste, gut rieselfähige Granulate zu erzielen, stellen die für das Versprühen erforderlichen Grundsuspensionen hier nur noch thixotrope Pasten dar, die nicht mehr gepumpt und versprüht werden können.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß ein Zusatz von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats zu den so beschaffenen thixotropen Grundsuspensionen die Thixotropie aufhebt und die Pasten in pumpfähige Suspensionen zurückverwandelt. Es gelingt somit, wäßrige Suspensionen, die neben 40 bis 60 Gewichtsprozent Wasser, 5 bis 30 Gewichtsprozent biocider Wirkstoffe, 10 bis 50% eines oder mehrerer saugfähiger Trägermaterialien sowie geringe Mengen sonst üblicher Hilfsstoffe enthalten und im allgemeinen nicht mehr pump- und sprühfähig sind, durch den erfindungsgemäßen Zusatz für ein Versprühen gebrauchsfähig zu machen. Man erhält hieraus nach der Sprühtrocknung Granulate mit vorwiegenden Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm.

Als wasserlösliche, hochmolekulare, organische Polymerisate eignen sich Polyacryl- und -methacrylamid, Polyacryl- und -methacrylsäure bzw. deren Alkalisalze, Polyalkylenglycole, wie Polyäthylenoxyde und Polypropylenoxyde sowie insbesondere Polyvinylalkohol.

Als biocide Wirkstoffe seien beispielsweise genannt: Wuchsstoffherbicide, Bodenherbicide, Insekticide und Fungicide, wie z. B. 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4 D), 2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure (2,4 DP), 2,4-Dichlor-phenoxybuttersäure, 2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlor-phenoxybuttersäure, 4-Chlor-2-methyl-phenoxypropionsäure, 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure (2,4,5 T), 2,4,5-Trichlor-phenoxypropionsäure und Ester dieser vorgenannten Säuren, weiterhin 3-p-Chlorphenyl-1,1-dimethyl-harnstoff, 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (DDT), Hexachlor-bicyclohepten-bisoxymethylen-sulfit (Thiodan), Hexachlor-cyclohexan (Lindan), Kupferoxichlorid, Kupfer-8-hydroxychinolin, Zinkäthylenbisdithiocarbamat (Zineb).

Als Trägermaterialien eignen sich alle für diesen Zweck bereits bekannten Produkte, wie Tone, z. B. Kaolinite, Attapulгите, Montmorillonite, ferner Talkum, Dolomit, Diatomeenerde, Gips, Kreide, Schiefermehl, Bentonite usw.

Weiterhin können den zur Versprühung vorgesehenen Grundsuspensionen noch geringe Mengen anderer für diesen Zweck bekannter Hilfsmittel einverleibt werden, wie Netz- und Dispergiermittel, Stärke, Casein, Polyphosphate, Gerbsäure, Borsäure, unlösliche organische Polymere usw.

## Beispiel 1

2,75 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-isobutylester,
2,25 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
14,8 kg	Schiefermehl,
10,2 kg	Bentonit,
27 kg	Wasser und
0,6 kg	Polyvinylalkohol

werden miteinander gemischt, wobei eine gut sprühbare, dünnflüssige Suspension erhalten wird. Beim Versprühen dieser Suspension bei einer Temperatur von 60 bis 65°C mit einer Leistung von 200 bis 250 kg/Std. erhält man ein Granulat, das zu 90 Gewichtsprozent Korngrößen zwischen 0,05 und 0,25 mm aufweist. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen Granulats beträgt 16,3 Gewichtsprozent.

Die Wiederholung des vorstehend beschriebenen Ansatzes, jedoch ohne Mitverwendung von Polyvinylalkohol, führt lediglich zur Bildung einer thixotropen, nicht pump- und sprühfähigen Paste. Diese Paste kann erst durch Zusatz von weiteren 43 kg Wasser in eine ausreichende pump- und sprühfähige Suspension übergeführt werden, wobei nach der Sprühtrocknung dieser Suspension unter den vorstehend genannten Bedingungen ein Granulat erhalten wird, das zu über 50 Gewichtsprozent aus Staub besteht und einen Wirkstoffgehalt von 16,3 Gewichtsprozent hat.

Das erfindungsgemäß hergestellte Granulat eignet sich beispielsweise zur Bekämpfung von Unkräutern im Getreideanbau, wobei das Ausbringen von 6 kg pro Hektar eine ausreichende Wirkung entfaltet. Das Ausbringen kann mit geeigneten Gerätetypen, wie z. B. Granulatgeräten, Pendel- oder Schleuderdüngestreuern, erfolgen. Auch eine Ausstreue vom Hubschrauber aus, bei einer Flughöhe von 3 bis 5 m, liefert befriedigende Ergebnisse.

## Beispiel 2

32 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-n-butylester,
9 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
13,8 kg	Bentonit,
45,3 kg	Attapulgit,
150 kg	Wasser und
5 kg	Polyvinylalkohol

werden unter Bildung einer gut pump- und sprühbaren Suspension miteinander vermischt. Nach einer Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, erhält man ein Mikrogranulat, das zu 90 Gewichtsprozent Korngrößen zwischen 0,05 und 0,25 mm aufweist und einen Wirkstoffgehalt von 39% besitzt.

Die Wiederholung des im vorstehenden Absatz beschriebenen Ansatzes, jedoch ohne Mitverwendung von Polyvinylalkohol, führt wiederum lediglich zur Bildung einer nicht pump- und sprühfähigen Paste, die erst nach Zusatz weiterer 200 kg Wasser in eine Suspension übergeht, die dem Sprühtrockner zugeführt werden kann. Auch hierbei bildet sich nach der Sprühtrocknung ein Granulat, das 60 Gewichtsprozent Staubanteil enthält.

Die Anwendung des nach Absatz 1 erhaltenen Produktes erfolgt analog den im Beispiel 1 beschriebenen Methoden. Das Präparat besitzt neben einer Breitenwirkung gegen viele breitblättrigen Unkräuter eine besonders gute Wirkung gegen sogenannte schwer bekämpfbare Unkräuter, wie Ackerhohlzahn, Ehrenpreis, Taubnessel, Vogelmiere und Klettenlabkraut.

## Beispiel 3

10,7 kg	2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure-n-butylester,
3,06 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-isobutylester,
20,24 kg	Attapulgit,
1,78 kg	Polyvinylalkohol,
64 kg	Wasser

werden miteinander verrührt, wobei eine pump- und sprühfähige Suspension erhalten wird. Diese Suspension liefert nach der Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, ein Granulat mit einem Gehalt von 80 Gewichtsprozent an Körnern mit Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen Granulats beträgt 38,6 Gewichtsprozent.

Das so erhaltene Präparat zeichnet sich besonders zur Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern im Getreidebau aus. Ferner kann es zur Unkrautbekämpfung in Zierrasen verwendet werden und zu diesem Zweck beispielsweise in Portionsdosen mit Zerstäubungsaufsatz abgefüllt werden.

## Beispiel 4

460 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure-iso-octylester,
193 kg	2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure-hexylester,
1410 kg	Bentonit,
3580 kg	Schiefermehl,
116 kg	Polyvinylalkohol,
4240 kg	Wasser

werden zu einer Suspension verrührt, die ausgezeichnet pump- und sprühfähig ist. Nach der Zerstäubungstrocknung liefert diese Suspension ein Mikrogranulat, das zu 95 Gewichtsprozent Körner mit einem Durchmesser zwischen 0,05 und 0,25 mm enthält. Der Wirkstoffgehalt des Granulats liegt bei 11 Gewichtsprozent. Die Anwendung dieses Präparats kann ähnlich der des im Beispiel 2 beschriebenen erfolgen.

## Beispiel 5

90 kg	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure-iso-octylester,
73 kg	2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure-n-butylester,
500 kg	Schiefermehl,
158 kg	Attapulgit,
160 kg	Bentonit,
20 kg	Polyvinylalkohol,
950 kg	Wasser

werden miteinander verrührt und liefern hierbei eine gut pump- und sprühhfähige Suspension. Nach der Sprühtrocknung erhält man ein Granulat, das zu 85 bis 90% Körner mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,25 mm aufweist, die einen Wirkstoffgehalt von 16,3 Gewichtsprozent besitzen.

## Beispiel 6

In nachfolgender Tabelle werden eine Reihe weiterer herbicider, insekticider und fungicider Zubereitungen beschrieben, die nach der Sprühtrocknung, wie im Beispiel 1 beschrieben, Granulate mit den angegebenen Eigenschaften liefern:

Zur Versprühung geeignete Grundsuspension	Anteil an Körnern im Granulat mit Teilchen- durchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm	Wirkstoffgehalt des Granulats
0,318 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-n-butylester, 0,368 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxypropionsäure-n-butylglykol- ester, 1,254 kg Attapulgit, 0,06 kg Polyvinylalkohol, 3,7 kg Wasser	80%	34%
5,8 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 5,8 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure in einer Kugel- mühle feinstvermahlen mit 0,3 kg Alkylsulfonat und 15 kg Wasser, 51 kg Schiefermehl, 35,4 kg Bentonit, 2 kg Polyvinylalkohol, 75 kg Wasser	95%	11,6%
10,8 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 8,25 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure, 0,375 kg Alkylsulfonat, 25 kg Wasser in der Kugelmühle feinstvermahlen, 127 kg Schiefermehl, 3 kg Polyvinylalkohol + 115 kg Wasser	95%	12,7%
0,144 kg 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 0,106 kg 2,4,5-Trichlor-phenoxyessigsäure, gelöst in 2 kg Wasser unter Zusatz von 0,06 kg Kaliumhydroxyd, 1,45 kg Schiefermehl, 0,2 kg Attapulgit, 0,04 kg Polyvinylalkohol	85%	15,5%
0,835 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 2,67 kg Bentonit, 2,0 kg Schiefermehl, 0,165 kg Polyvinylalkohol, 5 kg Wasser	90%	16,7%
2,8 kg 2,6-Dichlor-thiobenzamid, 2,1 kg Bentonit, 0,1 kg Polyvinylalkohol, 4,0 kg Wasser	90%	56%
0,335 kg 2,4-Dichlor-phenoxypropionsäure, 0,335 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 0,335 kg Bentonit, 0,49 kg Schiefermehl, 0,025 kg Alkylsulfonat, 0,08 kg Polyvinylalkohol, 1,9 kg Wasser	90%	48%
0,83 kg 2,6-Dichlor-benzonitril, 2,75 kg 2-Methyl-4-chlor-phenoxypropionsäure-hexylester, 5,59 kg Bentonit,	85%	36%

Zur Versprühung geeignete Grundsuspension		Anteil an Körnern im Granulat mit Teilchen- durchmessern zwischen 0,05 und 0,25 mm	Wirkstoffgehalt des Granulats
0,30 kg Polyvinylalkohol, 12,0 kg Wasser			
7,5 kg O,O-Dimethyl-S(N)-methyl-carbamid)-methyl- dithio-phosphorsäureester werden in 7,5 kg Alkohol gelöst. Diese Lösung wird zu einer An- mischung aus		80%	16,7%
21,6 kg Kaolin, 14,3 kg Bentonit, 1,45 kg Polyvinylalkohol und 47,5 kg Wasser gerührt			
270 kg einer Koordinationsverbindung von 1 Teil Zink- äthylenbisdithiocarbamat und 8 Teilen Mangan- äthylenbisdithiocarbamat, 30 kg Ca-Ligninsulfonat, 30 kg Polyglykol, 222 kg Kaolin, 48 kg Kalkspat, 350 kg Wasser		98%	45%
950 kg feinst vermahlendes Kupferoxychlorid. 20 kg Alkylsulfonat, 65 kg Polyäthylenglykol, 265 kg Kreide, 700 kg Wasser		97%	73%

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten für die Schädlingsbekämpfung mit überwiegenden Teilchendurchmessern von 0,05 bis 0,25 mm und einem Wirkstoffgehalt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichts-

prozent eines wasserlöslichen, hochmolekularen, organischen Polymerisats enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Suspensionen, die neben Wirkstoff und Trägermaterial 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines Polyvinylalkohols enthalten, durch Sprühtrocknen granuliert.